Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Apr Micant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):

[wherein R^1 is a C_{6-18} alkyl group; R^2 and R^6 are independently H of CH₃ group; R^3 is $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ CH₂ or $-CH_2-CH(CH_3)-$; R^4 and R^5 are independently H or a C_{1-3} alkyl group; A is a divident organic group; B is H or a monovalent organic group; X is -O- or -NH-; Y is $-COOR^7$ (wherein R^7 is a C_{1-18} alkyl or C_{2-7} hydroxyalkyl group), $-CONR^8R^9$ (wherein R^8 and R^9 are independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-C\equiv N$ or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group).

Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic objectomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt threeof or a quaternized product thereof, which is excellent in urface activity, in pene treating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for those materials or as an emulsifier.

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

® 公開特許公報(A) 昭63-251409

@Int,∷.⁴	識別記号	广内整理番号	@公開	昭和63年(198	8)10月18日
C 05 F 20/34 C 07 93/18 103/44 103/64 121/407 121/417	101	7457-4H A-8519-4H A-7419-4H Z-7327-4H Z-7327-4H※審査請求	未請求	発明の数 1	(全7頁)

❷発明の窓称 カチオン性オリゴマー

ூ特 頤 昭62-85814

愛出 類 昭62(1987)4月9日

四発 三者 松 永 俊 明 大阪海吹田市西海

俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 社中央研究所内

⑩出 獅 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地 会社

最終で続く

明 細 準

1. 强明查查额

カーオン性オリゴマー

2. 特許につり範囲

1. 一年代(1)

$$R^{2} - A + CH_{2} - C \xrightarrow{\uparrow} CH_{2} - C \xrightarrow{\downarrow} B$$

$$C = 0 \qquad Y$$

$$X$$

$$R^{3} = A + CH_{2} - C \xrightarrow{\downarrow} CH_{2} - C \xrightarrow{\downarrow} B$$

$$C = 0 \qquad Y$$

(但し、 ^{□ □}、 R¹ は炭素数 6 ~ 18 のアルキル基 であり、 ^{□ □}び R⁰ はそれぞれ独立に水葉又はメチル基であ[□]、 R¹は -CH₂-CH₂-、-CH₂-CH

又は - CP - ○H - であり、 R 及び R はそれぞれ 独立に方 『 『は炭素数 1 ~ 3 のアルキル遊であり、 Aは 2 億 『 『優遊であり、 B は水炭又は 1 価の有 ぬ盐マネー、 X は - O - 又は - NH - マネカ、 Yは -COOR*(R*は炭素数1~18のアルキル基又は 炭素数2~3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

-CON $<_{R^0}^{R^0}$ (R⁶及びR⁶はそれぞれ独立に水素又

は以来数1~3のアルキル酯を示す。)、-C=N

又は一〇〉であり、mは 2~100の藍数であり、

nは0又は1~100の整数である。)

で到わされる平均分子量 500~ 100000低分子放棄合作文は該低分子量重合体の有機限もしく は無機能の塩又は該低分子量重合体の四級化物で あるカチオン性オリゴマー。

3. 発明の詳細な説明

(商業上の利用分野)

本発明は乳化剤、繊維処理剤、無処理剤、炭面 処理剤として有用な新水性カチオン性オリゴマー に影するものである。

(従来の摸術)

初来申ら分子内に塩基性盟需原子を有するビニル系モノマー、例まげ、ビニルビリジンやアリル

アミンな『を重合して得られるカチオン性ポリマー又はオーゴマーは公知であり、線維や紙の処理 別等、東世郎リマーとしての応用が試みられているが、 質話性能が無いか成いは有つでも小さいもので るため複雑や紙への設選力が弱く、よつて処理 装としては不充分であり、又耐水性に劣るため 耐久性も満足できるものではなかった。一二、例えばステアリルトリメチルアンモニウムシーライドの如き、低分子量の力チオン造界面指数 主公知であるが、線維や紙の処理別と

(発明が 乗しようとする問題点)

して使用

(問題》

本名》 「前は、使れた界面活性能を有し、機 概や紙へ 支護性や耐水性が使れるととによって、 とれらの 専制として好適に用いるととができ、 更に乳化 まとしても使れた性能を発揮する親水物 ・ カチオン オリゴマーを提供することにある。

らには耐水性が不充分であつた。

本祭》。は、特定構造で特定分子量の低分子

『淡するための手段及び作用)

··· 3 --

-COOL *は炭素数1~18のアルキル素型は 炭素数2~ *のヒドロキシアルキル糖を示す。)、 -CON ** (R*及び R*はそれぞれ独立に次数

又は樹り ~3のアルキル癌を示す。)、-C=N

り、n 目 | 枝1~100の整数である。)で表わされる 分子量500~10000の低分量差重合体第4 | 彼分子量重合体の有機酸もしく情態機酸の作名に該低子量重合体の四級化物であるた

本郷 チオン性オリゴマーは、下記一数式で表わり モノマー(a)、蔵モノマー(a)の有機終しくは 機の塩及び酸モノマー(a)の四級化物から選及 少女くとも1種の塩合性単量体を必須成分と 必要により下記の一般式で表わらしるモノマー」を共進合成分に用いてラジカル芸術として得くし 変合体の球機にアルキル器が関係した構造しる。

長重合体、その塩又はその四級化物が前配目的を 発身に満足するものであるととを見出し本発明に 野港したものである。

卵ち、本黏明は、

一般式(1)

$$\begin{array}{ccc}
R^{z} & R^{e} \\
 & & & \\
R^{1}-A+CH_{z}-C \xrightarrow{1}_{m} & CH_{z}-C \xrightarrow{1}_{n} & B \\
 & & & \\
C=O & Y \\
 & & & \\
X & & & \\
R^{3} & & & \\
R^{3} & & & \\
R^{3} & & & \\
R^{4} & R^{5}
\end{array}$$
(1)

(但し、式中、 R^t 社炭素数 $6\sim 18$ のアルキル装 であり、 R^2 及び R^6 はそれぞれ 独立に水系又はメチル差であり、 R^2 は $-CH_z-CH_z-$ 、 $-CH_z-CH_z-CH_z CH_z$

又は - CH₂-CH- であり、 Pt 及び Pt はそれぞれ故立に水梁又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 人は 2 個の有機基であり、 B は水梁又は 1 価の有機差であり、 X は - O - 又は -NH- であり、 Y は

- 4 -

(但し、式中の $\mathbb{R}^{s} \sim \mathbb{R}^{s}$ 、X 及びY は一般式(I) に かいて宛然したものと何じである。)

本発明における低分子量重合体は分子末端に長鎖アルキル素を有することが特徴であり、分子末端に長鎖アルキル基を導入するには種々の方法によることができるが、以下の①および③の方法によるのが有利である。

③ 長崎(民業数6~18)のアルキルメルカデタンの窓舎で単端的小板の乗入場がサンド。

モノ 事を必要によりモノマー(b)を共東を建 分图 『蔵台する方法。

『蠢、カルポキシル菇、アミノ溢。パ 『『『などの如き反応性器を有する(『在 的 うものも含む) 反応性基含有開始弱か 又は反応性悲含有遂領移動剤を用いてモ 一門と必要によりモノマー(b)を共重合成分 ノマ W HILL 業金して分子末端に反応性基を有する ***** ! 『を音成し、次いでとの分子束締出籍 觀心. 「霧と反応しりる悲(例えば、赤点法、 -> マル茜、アミノ器、イソシアネート等。 ※、アジリジン※、オキサゾリン《答》 ~18のアルキル器を有する信息的 でキャル化剤と記す。)を反応させる方 **性**。

準のうち、①の方法は、重合と簡単に 直接 「母キル趣の導入された低分子質の会 体が上 ※で反応工器が結略化でき、第二者 利では

⊅: : Pいて使用するモノマー(a)は分子点に

· 7 ···

70

うる量では親永端が不足し、100切 2 1 I 5 子類が大きくだりすぎていずも 専 面部 学士る。

いて必要により使用するモノマー(*) はモ *と我程合性の良好をモノマーで り、 科具 は、(メタ)アクリル酸メチル (× : リル雑エチル、(メタ)アクリル設 ブチル 『タ)アクリル綴2-エチルヘキジル、 () : リル戦ラウリル、(メタ)アクリル 敬ス・ ◎如き(メタ)アクリル酸と紅 1~ ※キルアルコールとのエステル ない 物深 **うアクリル際ヒドロキシエチル**。

(× : サル酸ヒドロキシブロピルなど 面

š (, タリル限ヒドロキシアルキル類し

(× /= ラルアミド、N.N -ジメチル(**)

アクト ドなどの如き(メタ)アクリルアミ

)アクリロニトリル:スチレンで言 ド類: を与り ※でき、とれらの内の1ね又は ♥

を使用するととができる。モノ 以上。

资务子量量价值 1 分平电影 1 号 (b) Ø (00.3

塩態性緊緊原子を有する(メダ)アクリル酸エス テル又は(メタ)アクリルアミド誘導体であり、 具体例としては、アミノエチル(メタ)アクリレ ート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、ジ メチルブミノエチル(メタ)アクリレート、ジェ チルアミメエチル(メタ)アクリレート、ジプロ ピルアミノエチル (メタ)アクリレート、ジメチ ルアミノブロピル(メタ)アクリレートなどの如 ・き塩基は(メタ)アクリル酸エステル化合物類; アミノエチル (メタ)アクリルアミド、アミノブ ロピル (メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノ エチル(メダ)アクリルアミド、ジメチルアミノ プロピルミスタ)アクリルアミド、ジェチルアミ ノエチル(メタ)アクリルアミドなどの如き塩盐 性(メタ)アクリルアミド化合物顕钨を挙げると とができ、これらの内の1種又は2種以上の混合 粉を使用するととができる。モノマー(4)は低分子 於龍台部1至子中卡モノマー(a)単位が2~100 飼食有するような量で使用する。モノマー(4)の使 用級がも一条量重合体1分子中モノマー(a)単位が

- R -

単位が1年の類以下となる量で使用する。使用量 だ当島の誰より多いと昇面活性能が低下する。又 モノマーに今中で特に親水性の低いモノマーを使 戸寺ることは、カチオン性オリゴマーの水路性又 りにモー 風と使用量を選択して使用すべきであ Z. .

本発質にかける低分子量重合体を合成する前記 ○ ○ 方言 ※ いいて使用する長銭のアルキルメルカ プラント 制設数 6~18の直鎖状況は分枝状の脂 即 製ニー ルメルカプタン等であり、その具体 f E L 。銜えばnーヘキシルメルカプタン、 11 - エ ·キシルメルカプタン、n-オクチル メルカ. ノ、ラウリルメルカプタン、1-ドデ シルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステア リルメニップタン等を挙げることができる。

主義 ける低分子性組合体を合成する前記 ○ カラー いて使用する反応性基合有開始剤は 5 46 測切片によつて開始され生長したオ 1: 47 ---《海绵传水杨草 开心积重心心迹 干

特簡昭63-251409(4)

\$ 7 0 ③膜応性基を付与することのできるア つは退散化物であり、例えば、モビー 少化 アゾ ニーシアノペンタフィツク酸)、 4,21 - T - 鼠が - ジメチレンイソプチルすミジ ン)、 ·アゾピス(2~アミジノプロバッ) 2 地 意欲化水素、 t - プチルハイドロ ペー オキャ クメンハイドロバーオキサイドミど を推り 上がてきる。艾、②の方法において徒 用于 国際台市連盟移動利は連州移動国立に よつ でマー分子末端に水殻勘、カルオ → **シ** ル書。 「器、ハロゲン原子などを付与す」る 化合 一歩、その具体倒としては、例えてメ ノール、チオグリコール酸、シーヌ Nh ミン. でミン、四塩化炭素、四臭化炭素、 下 男子 ロモメタンなどを挙げるととが「色 一において便用するアルキル化粧しま る。 y er 学園の反応性多と、付加反応、 反形: 「窓などの反応によつて結合しち」を を 初: 放6~18の脂肪族良化水業で 。 う、 例 点: サルヘキシルアルコール、ドチール

アルコップ、ステアリルアルコール、オレイルア パコードでその如き脂肪族アルコール鎖;ラウリ 2. 源。 『リン酸、オレイン酸などの如き脂肪 沙 道: ^ ルアミン、ステアリルアミンをどの 有注意 **斯** 『ミン類「ステアリルイソシアネート 7. 50 三筋族イソシアネート類;炭素数12 と14~、含αーオレフインのエポキシ化物、ド デシルグ シジルエーテルの如きエポキシ化合物 ## : N -『シルアジリジンの如きN-アルキル ブリリー 1:2-オクチルオキサゾリン、2-ステナ ーキサゾリンなどの如きオキサゾリン 1 平物 挙げるととができる。

本 猪 馬 ける低分子盤重合体を前記①の方法 はよう - 組合は前配の長額アルキルメルカプ ダン及し 受的少量のラジカル重合開始剤を用い て、安日 『獣坂合法又は塊状重合法の手法で盾 仓 支撑 一貫合する。との際、オリゴマー分子 对 图10 『ルキル結を導入するためには、ラ シュルゴ ※剤/長鎖アルキルメルカプタンの 割 经损害 ※0以下の範囲とするのが好ましい。

---11---

-12-

③ **	《石場合は、玄学、反応性勝負 『開
始刑	欠は反応性激結移動別を用いて 今
知の	族义は独牧重要法の手法でモノ 一
* §	ことの観えりジャー分子末端ド 戦
17 T	会算入する無妨には、反応性等 す
開始了	議連鎖移動剤を併用するのが好 し
w. l	食有開始剤の多によつて反応性)を
導入章	通量移動の題与やすい髭加剤、自体、
モノー	は使用しないのが好ましく、2、 反
压性	日のみによつて以昭任霊を導入 5
時間。	《重合開始別》(度尼住連顧移取))
モ パー)	②以下の範疇とするのが好まし 。
本系	《ン性オリゴマーは平均分子 :
5 O G	○0の範囲である。平均分子並 に
Φ Ω €	⑤と升面活性能が劣つたり、前 生
が劣で	b次点が生する。
ع ا	られる低分子獎製合体は、その「世
本外	こと性まりゴマーとして各用途 史
用し	1、該低分子量業合体の有磁管 し

45 to 1 『本発明のカチオン性オリゴマーとし T 18 18 . 。験低分子量重合体の塩や四級化物 ***** ₹ しては、眩低分子盤重合体を魎酸、 オン破等に代表される有機酸、塩酸、 『に代表される無機酸や炭素数1~ 1 この/ ≥化アルキル、ハロゲン化ペンジル 医主要性 ◎殺化剤で処理しても良く、又、粒 台 等 医计 マー回の代わりに肢モノマー回の有 报 : 熊機酸の塩中酸モノマー(a)の四数化 5 200 ⇒しても良い。又、必要であれば裕 **ģ**. **急節を留去或いは他の溶媒に関換し** "我一点! **、乳化剂、橄雌処理剂、紙処理剂 ×5 『当つては水を主体とする溶離系で 表 约里 じある。 (∀)

* 14T チオン性オリゴマーは分子末端に長 **\$**6 81 ミ有し特定樽造のカチオン性モノマ ○オリゴマーであるために界面活性 『油性物質の乳化剤、乳化重合用乳

20

固流 - 景品の附水化制、均築制、帯電等止 剂、 どの処理制として、効果が大きくか つ楽 光性に優れているものである。 ()

1

する

8 O

部標

尖图

1

スミ

3

With L

レル

n =

6 %

-Ć V .

7 围上

引を契頼例によって更に詳しくで明 別はとれらの何によつて限定する。 。尚、例中特にことわりのない間り 、免性重量等变要わす。

超智、獨下ロート、温度計、影響力 泉えたフラスコにイソプロバノゼル 監み提择下、磁数ガスをゆるぐられ フプロパノー※の慰沈温度まつ 温 国合開始網としてアゾビスイン "チ 活加し、つづいて海下ロートませる ばれたイソプロバノール700当。 してジメチルアミノエチルメクタリ ・虚、長頭アルキルメルカプタンとし →カプタンゴミり部の混合物を多時 下した。孫下亞了後も建雄領川「保

ち目指 がけた。滴下終了後1時間経過した時 1 2 2 ーとしてアゾビスイソプチロニトリ 15 1 1 し、更に3時間投拌をつづけた。そ district. ↓00 皿Hg圧力下でイソプロパノ au. 15 母当量を留去し、水を加えて不揮発 5 : 3 労製して、カチオン性オリゴマー落 产。 得られたカチオン性オリゴマーの平 发 多子 | 9900であつた。

3

- 《及びモノマー(b) 》、長鎖アルキル 1 1/2 として第1表に示したものを用いる 作 原 有 上河峡の操作をくり返して、カチオ -(1)~(1)を役た。

-	3.3	200

7 24 4 7	7100	1000	1400	2000
£	25	150	100	ंब इ
	スティリルメンルプタン	ドゲンルジ ルカブタン	ステナリル メルカブタ ン	N2741
			200	005
	}		日下ロ中ツールルテンク	
	000	600	400	ن ن د د
Warre Y	メタクリロイ ロキシエデル トリメデルT ショニニン	シメチルブミ ノブロピルグ ケリルブミド	ジメチルケミ ノブロビルア クリルマミド	JUNTER P
14 :	(E)	(F)	ε	ક
ر مجسودي		-		

-16-

第 诗程 7

· 3 3 3 4 3 4 たカチオン性オリゴマー溶液(I)に 4 8 8 7 7 7 数の pH を 5.0 に調整した。これを カーラット リゴマー溶液(W) どする。

5/2) (1 3

一部 引り 一段級のフラスコに酢酸エチル660 部 6 位 5 2 - 選擇下盤業ガスをゆるやかに流した ガラがミエトルの遺硫温度さて昇温した。そとへ 強し、自然としてアゾピスイソブチロニトル2部 を ニーベープのて渡下ロートよりあらかじめ関 金 こと は連鎖移動剤としてメルカプトエタ ノーニョー 液びジメチルアミノエチルメタクリ パープ (の) 部の混合物を3時間に亘つて滴下 し、。高言、『後も遺流温度に保ち、滴下終了後 1 28 22 22時点でアゾピスイソブチロニトリ プログ と数 へし、更に 3 時間 批拌をつづけた。次 い () こへ。ジプチルスズジラウレート 0.5 部を 彰 。」 グラいてステアリルイソシアネート230

無

歇

できる相談無法で表し、水をきまて
 不とし、海線を加えてpH 0
 デオン性オリゴマー浴液(W)を引た。
 得じ まン性オリゴマーの平均分子とはわります。
 よン性オリゴマーの平均分子とはわります。
 むた。

الرح

5) -

9 :

此。

ブ 🍦

多

13

70 8

た。 比※

て

ルカプタンの代りにオクチル : カ 学使用し、ジメチルアミノエニーメ の昼を240 質とする他は実 : **1 とくり返して、平均分子析が ***0 リチオン後オリゴマー水経数(**)

キカプタンを銀用せず、頂面! 明 「Aイソプチロニトリル安30! 更 新 () () () ()

形するとと《外は夾施例1と同様の操作をくり返

しる童子末輩に長頭アルキル遊を有しない比較用

*** チル "ミノエチルメ 冬2 リレートの代りに

ヒッツキショチルアクリレートを用いるとと以外

は主藍舞1三回様の操作をくり返してカチオン性

ででいます。オリゴマー水裕被例を得た。平均分

00であつた。

カラオン哲士リゴマー水溶液側を得た。

-19~

97. 2 95

二心放 水	汲 面 张 力
(1)	dyne/ 3 9.7
(9)	4 0.9
(1)	4 2, 1
*)	3 8, 8
* Y)	4 3.2
14)	4 1.5
a)	3 8. 5
14)	4 0.6
(+)	6 2.3
(2)	4 8.9
(8)	6 5.7
(#)	5 5,3

-20-

學 - / / 1.0

符》: 日本触媒化学工業株式会社

i	識別記号。	内整理番号
20/34	MMR	8 620-4 J
20/60	MNH	8620-4 J
13/46		6768-4L
1/34		-7003 - 41
3/36		7003-4L